

WEST

Generate Collection

Print

L5: Entry 69 of 80

File: DWPI

Feb 1, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-20437A

DERWENT-WEEK: 197811

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Amorphous aluminium phosphate prepn. - by firing oxalic acid radical-contg. aluminium phosphate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TAKI KAGAKU KK

TAKG

PRIORITY-DATA: 1976JP-0085538 (July 16, 1976)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|------------------|----------|-------|----------|
| JP 53011200 A | February 1, 1978 | | 000 | |
| JP 79024919 B | August 24, 1979 | | 000 | |

INT-CL (IPC): C01B 25/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53011200A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of aluminium phosphate which is amorphous by X-ray diffraction comprises firing oxalic radical-contg. aluminium phosphate of $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ (molar ratio) = 1.2-3.0 and $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (molar ratio) ≤ 6.5 at 300-800 degrees C. The oxalate used is the oxalate of sodium, potassium, ammonium, aluminium, etc.

The resulting material has satisfactory water resistance and is useful as a hardening agent for paint material, water glass, silica sol. etc., catalyst etc.

In an example, oxalic acid dihydrate 635g. was added to 2kg. of dry process phosphoric acid (40% P_2O_5 concn.) and heated to about 60 degrees C and aluminium hydroxide (Al_2O_3 59.0%) 615g. was added and dissolved with stirring, forming a soln. of P_2O_5 = 24.65%, $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ = 1.80 and $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = 2.14. The soln. was dried at 150 degrees C, the resulting powder finely pulverised and fired for 3 hrs. at 700 degrees C.

TITLE-TERMS: AMORPHOUS ALUMINIUM PHOSPHATE PREPARATION FIRE OXALIC ACID RADICAL
CONTAIN ALUMINIUM PHOSPHATE

DERWENT-CLASS: E33

CPI-CODES: E31-K04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A940 C108 C803 C802 C807 C805 C804 B720 B815 B819

B831 A313 B115 B701 B713 N000 M720 M411 M902

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53—11200

⑫Int. Cl.
C 01 B 25/36

識別記号

⑬日本分類
15 G 0

庁内整理番号
6730—41

⑭公開 昭和53年(1978)2月1日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑮りん酸アルミニウムの製造方法

⑯発明者 島崎英紀

加古川市別府町新野辺1473

⑰特 願 昭51—85538

同 赤沢伯一

⑱出 願 昭51(1976)7月16日

加古川市平岡町新在家902—28

⑲発明者 長浜繁夫

⑳出 願 人 多木化学株式会社

加古川市別府町新野辺1176

加古川市別府町緑町2番地

明 細 書

1. 発明の名称 りん酸アルミニウムの製造方法

2. 特許請求の範囲

組成 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) = 1.2 ~ 3.0,
 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) ≤ 6.5 のシユウ酸根含有
りん酸アルミニウムを300~800℃で焼成
してなるX線回折的に無定形のりん酸アルミニ
ウムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明はりん酸アルミニウムの製造方法に
関する。近年りん酸アルミニウムは耐火物の
結合剤、各種接着剤、コーティング剤、塗料原
料あるいは水ガラス、シリカゾル等殊にアルカ
リ性物質の硬化剤等急速にその用途は開発され、
その需要も増加の一途を辿っている。

この様なりん酸アルミニウムは一般に第1り
ん酸アルミニウムあるいはモノりん酸アルミニ
ウム $[Al(H_2PO_4)_3]$ と称されるが、用途によつて
は必ずしも十分な機能を果し得ず殊に水ガラス
の硬化剤としては適切でない。

そこで本発明者らは第1りん酸アルミニウム
とは組成の異なるりん酸アルミニウムの製造方
法について検討しているうちに新規なりん酸アル
ミニウムの製造方法を見出し、本発明を完
成したものである。

即ち、本発明は組成 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) =
1.2 ~ 3.0、 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) ≤ 6.5 のシ
ユウ酸根含有りん酸アルミニウムを300~
800℃で焼成してなるX線回折的に無定形の
りん酸アルミニウムの製造方法に関する。

$3Al_2O_3/P_2O_5$ のモル比が高いりん酸アルミニ
ウム溶液はアルミニウムあるいはアルミニウム化
合物を有機酸あるいはりん酸以外の無機酸とり
ん酸を用いて溶解あるいは分散することによつ
て製造できることはよく知られている。本発明
の原料はこれら公知の方法によつて調製される。

更に詳しく述べれば一般に水酸化アルミニ
ウム、酸化アルミニウムあるいは金属アルミニ
ウム等のアルミニウム化合物あるいはアルミニ
ウムをりん酸とシユウ酸との混酸に加えて約50~

100℃で加熱溶解することによつて、あるいは加熱した混液中にアルミニウム化合物を加えることによつて調製されるが、一部アルミニウム化合物が分散した状態であつてもよい。この場合配合原料の組成割合は $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比) = 1.2 ~ 3.0 の範囲に、また $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (モル比) ≤ 6.5 に調整されねばならない。上記範囲を逸脱すると無定形のりん酸アルミニウムを製造することができない。

この様にして調整されたシユウ酸根含有りん酸アルミニウム溶液あるいは分散液は次いで乾燥、焼成される。焼成温度は300 ~ 800℃に保持されるべきである。焼成温度が300℃以下でも無定形のりん酸アルミニウムを製造できるがコーティング剤、充填剤、硬化剤に使用した場合耐水性が十分でない。一方800℃を越えると一部結晶形が現われる。

而して無定形りん酸アルミニウムを生成しうる酸はシユウ酸もしくは酸可溶性シユウ酸塩のみであつて他の有機酸あるいはその塩けかかる

機能を有しない。

今、本発明者らが行つた実験結果の一部を示せば次の通りである。

具体例 1.

りん酸と下記有機酸の混液を約60℃に加熱し、これに水酸化アルミニウムを加えて、90 ~ 100℃で約1時間加熱し各種酸含有りん酸アルミニウム溶液を製造した。この溶液を噴霧乾燥にかけ(温度110℃)、得られた酸根含有りん酸アルミニウム粉末を所定温度で2時間焼成し粉砕後結晶形の有無をX線回折により調べた。その結果を第1表に示す。尚溶液の組成は $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比) = 1.5 である。

第1表

| 有機酸の種類 | $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{有機酸}$ (モル比) | *1 焼成温度 (℃) | | | |
|---------|--|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| | | 350 | 500 | 750 | 900 |
| シユウ酸 | 3.5 | 無定形 | 無定形 | 無定形 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| マロン酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| コハク酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| プロピオン酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| モノクロル酢酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| マレイン酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| グリコール酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| サエン酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| 酒石酸 | 3.5 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |
| 酸無添加 | ∞ | AlPO_4 | AlPO_4 | AlPO_4 | $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ |

*1 最大X線回折強度の組成物を示す。

上表から明らかな様にシユウ酸のみがりん酸アルミニウムに対して特異な挙動を示す。シユウ酸のかかる挙動の根拠については定かでないが他の有機酸とシユウ酸とのキレート能の差異によるところが大きいと推定される。

また製品の色変化ではシユウ酸、マロン酸以外の酸は焼成により灰色ないしは黒褐色となる。

即ち有機酸が炭化するものと思われる。

次いで $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比) と $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (モル比) の関係について言えば $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比) が大きくなる程 $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (モル比) を小さくすべきであり具体的に $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.2, 1.5, 2, 2.5, 3.0$ の時はそれぞれ $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leq 6.5, 4.3, 4.1, 3.8, 3.6$ の範囲である。

本発明に使用するシユウ酸塩としてはナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルミニウム等のシユウ酸塩を使用しうるがこれらに限定されるものではない。そして本発明のシユウ酸根含有りん酸アルミニウムを用いて製造した焼成物は塗料原料、水ガラス、シリカゾル等の硬化剤、触媒等として有用である。

以下に本発明の実施例を掲げて説明する。

実施例 1.

40% P_2O_5 濃度乾式りん酸 2 kg にシユウ酸二水合物 635 g を加え約60℃に加熱し、これに水酸化アルミニウム (Al_2O_3 59.0%) 615 g を加

えて攪拌溶解した。この溶液の組成は $P_2O_5 = 2.4.65\%$ 、 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) $= 1.88$ 、 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) $= 2.14$ であつた。この溶液を $150^\circ C$ に設定した乾燥器中で乾燥粉末化した後、これをさらに微粉砕した。この粉末品を $700^\circ C$ で3時間焼成し、得られた焼成物についてX線回折した結果無定形であつた。

実施例 2.

3.5 重 P_2O_5 濃度乾式りん酸 $1200g$ にシユク酸二水和物 $180g$ を加え、約 $70^\circ C$ に加熱し、これに水酸化アルミニウム ($Al_2O_3, 63.2\%$) $272g$ を加えて攪拌し、溶解した。この溶液は不透明で一部未溶解水酸化アルミニウムが分散していた。この分散液組成は $P_2O_5 = 2.5.39\%$ 、 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) $= 1.72$ 、 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) $= 3.58$ であつた。この分散液を $110^\circ C$ に設定した乾燥器中で減圧乾燥した後、乾燥物を粉砕し粉末品を得た。この粉末品を更に $550^\circ C$ で2時間焼成し、得られた焼成物をX線回折した結果無定形であつた。

2.4.21 重、 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) $= 1.36$ 、 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) $= 4.46$ であつた。この分散液を $150^\circ C$ に設定した乾燥器中で乾燥した後、乾燥物を粉砕し、粉末品を得た。この粉末品を $400^\circ C$ で3時間焼成し、得られた焼成物をX線回折した結果、無定形であつた。

実施例 5.

ろう石骨材 (粒度 42μ シュストツブ 50% 、 $42\sim 170\mu$ シュ 20% 、 170μ シュバス 30%) 100 部に、実施例 2 で得た焼成物をよく混合し、これに3号水ガラス 20 部、水 8 部を加え、混練後、 $40 \times 40 \times 160\%$ の上部開放形の金型中に流し込んだ。この混練物は約2時間で自硬した。この硬化物を脱型し、 $110^\circ C$ で乾燥器中で24時間乾燥し、曲げ強度、圧縮強度、耐酸性を測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表
強 度 試 験

| 項 目 | 曲げ強度 (Kg/cm ²) | 圧縮強度 (Kg/cm ²) |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| 乾燥後の強度 | 83.4 | 247 |
| 註1) 5.5 重塩酸溶液浸漬試験 | 91.8 | 264 |
| 3 重塩酸溶液浸漬試験 | 75.9 | 198 |

実施例 3.

4.5 重 P_2O_5 濃度乾式りん酸 $1500g$ にシユク酸二水和物 $735g$ を加え約 $70^\circ C$ に加熱し、これに水酸化アルミニウム ($Al_2O_3, 60.4\%$) $630g$ を加えて攪拌し、溶解した。この溶液は不透明で一部未溶解水酸化アルミニウムが分散していた。この分散液組成は $P_2O_5 = 2.3.66\%$ 、 $3Al_2O_3/P_2O_5$ (モル比) $= 2.37$ 、 $3Al_2O_3/C_2O_4^{2-}$ (モル比) $= 1.90$ であつた。この分散液を $160^\circ C$ に設定した乾燥器中で乾燥した後、乾燥物を粉砕し粉末品を得た。この粉末品を $400^\circ C$ で4時間焼成し、得られた焼成物をX線回折した結果無定形であつた。

実施例 4.

3.0 重 P_2O_5 濃度乾式りん酸 $1000g$ にシユク酸ナトリウム $85g$ を加え、約 $70^\circ C$ に加熱し、これに水酸化アルミニウム ($Al_2O_3, 60.4\%$) $160g$ を加えて攪拌し、溶解した。この溶液は不透明で一部未溶解水酸化アルミニウムが分散していた。この分散液組成は $P_2O_5 =$

重量変化試験

| 項 目 | 註2) 変化率 (%) | 外 観 状 態 |
|---------------|-------------|----------|
| 5.5 重塩酸溶液浸漬試験 | +0.9 | 外観的に浸蝕なし |
| 3 重塩酸溶液浸漬試験 | -1.4 | 外観的に浸蝕なし |

註1) 耐酸試験 …… 液温が常に $100^\circ C$ になるように調整したグリセリンバス中に大型デシゲーターをセットし、この中に所定濃度の塩酸溶液を入れ、この溶液中に試験片を入れて8時間浸漬した後、試験片をデシゲーターより取り出し、室内に16時間放置する。この操作を1サイクルとし、各サイクル毎に塩酸溶液を更新し3サイクルの試験を行う。その後試験片を $110^\circ C$ で24時間乾燥し、曲げ強度、圧縮強度、重量変化率を測定し、外観を観察した。

註2) 重量変化率 $= \frac{\text{耐酸試験前の重量} - \text{耐酸試験後の重量}}{\text{耐酸試験前の重量}} \times 100$

特許出願人 多木化学株式会社

手続補正書(自発)

昭和51年11月7日

特許庁長官 片山石郎殿

1. 事件の表示 昭和51年特許願第85538号
2. 発明の名称 リン酸アルミニウムの製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県加古川市別府町緑町2番地

名称 タキカガ化学株式会社

代表者 取締役社長 タキカガ 多木 潤 太郎

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

明細書第10頁第17~19行

$$\text{「 註2) 重量変化率} = \frac{\text{耐酸試験前の重量} - \text{耐酸試験後の重量}}{\text{耐酸試験前の重量}} \times 100 \text{」}$$

とあるを

$$\text{「 註2) 重量変化率} = \frac{\text{耐酸試験後の重量} - \text{耐酸試験前の重量}}{\text{耐酸試験前の重量}} \times 100 \text{」}$$

と補正する。